



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK  
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 146 827

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.<sup>3</sup>

(11) 146 827 (44) 04.03.81 3 (51) C 10 M 1/38  
C 10 M 1/36  
C 10 M 1/48  
(21) WP C 10 M / 216 908 (22) 15.11.79

- 
- (71) VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt, DD  
(72) Knopel, Erhard, Dipl.-Chem.; Prang, Brunhilde, Dipl.-Chem.;  
Woitunik, Dieter, Dipl.-Chem.; Kolberg, Hans, Dipl.-Chem.;  
Stöffgen, Rudolf, Dipl.-Chem., DD  
(73) siehe (72)  
(74) Dipl.-Ing.oec. Peter Beier, VEB Hydrierwerk Zeitz,  
4900 Zeitz 2
- 

(54) Additives für Mineralöl- und Syntheseölprodukte

---

(57) Die Erfindung betrifft Additives für Mineralölprodukte, die zur Inhibierung gegen Schwefelkorrosion an Buntmetallen und Silber sowie Oxydation eingesetzt werden und thermisch stabil sind. Es wurde gefunden, daß Umsetzungsprodukte von Benzothiazol-2-sulfendialkylamiden mit aciden Verbindungen, wie Mercaptane, Carboxylsäuren, Alkylphosphorsäuren, die bei 10 bis 150 °C im Mengenverhältnis 1 Mol zu 0,5 bis 2 Mol umgesetzt werden, gute inhibierende Eigenschaften besitzen.

2. XI 1979

5     Titel der Erfindung

Additives für Mineralöl- und Syntheseölprodukte

10    Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Additives für Mineralöl- und  
Syntheseölprodukte, die insbesondere zur Inhibierung  
dieser Produkte gegen Schwefelkorrosion an Buntmetallen  
15   und Silber sowie als Oxydationsinhibitoren verwendet  
werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

20    Es ist bekannt, zur Inhibierung von Schmier- und Treib-  
stoffen gegen Schwefelkorrosion an Buntmetallen und  
Silber organische Verbindungen mit Heteroatomen einzu-  
setzen. Kommerziell verwendet werden fast ausschließ-  
lich Thiadiazol-Derivate. Als weitere Verbindungstypen  
25   sind Dithiocarbamate, Dithio- und Thiobenzothiazole,  
-benzooxazole, -benzimidazole für diesen Anwendungsfall  
bekannt und werden umfassend von R.Q. Little und  
R.W. Watson in Am. chem. Soc. Div. Preprints 10 (2) D  
137-44/1965 sowie von Watson in Compendium Erdöl und  
30   Kohle (Band 2, 76/77, S. 886) beschrieben.

Bei der Herstellung der bekannten Thiadiazol-Derivate, wie beispielsweise den Alkylderivaten von 2,5-Dimercapto-1, 3, 4-thiadiazol, wie sie in US-PS 27 19 125 und US-PS 27 19 126 beschrieben ist, wird von Produkten  
5 ausgegangen, die in technologisch aufwendigen Verfahrensstufen umgesetzt werden müssen und nicht immer verfügbar sind. Darüber hinaus besitzen die bekannten Zusätze eine geringe Wirksamkeit und beeinflussen oftmals durch Sekundärreaktionen den Gebrauchswert der mit ihnen le-  
10 gierten Produkte negativ.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, auf der Basis verfügbarer  
15 chemischer Zwischenprodukte in technologisch einfacher Weise Additives für Mineralöl- und Syntheseölprodukte herzustellen.

#### Aufgabe der Erfindung

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Additives für Mineralöl- und Syntheseölprodukte herzustellen, die eine gute Inhibitorwirkung gegen Schwefelkorrosion an Buntmetallen und Silber sowie gegen Oxydation besitzen und  
25 die übrigen Eigenschaften der Einsatzprodukte nicht negativ beeinflussen. Darüber hinaus sollen diese Additives auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C thermisch stabil sein und ihre Wirksamkeit nicht verlieren.

#### 30 Merkmale der Erfindung

Überraschend wurde gefunden, daß durch Umsetzung des Benzothiazol-2-sulfenalkylamides mit aciden Verbindungen, vorzugsweise mit Mercaptanen, Carboxylsäuren, Alkylphos-  
35 phor- und Alkylthiophosphorsäuren Additives für Mineralöl- und Syntheseölprodukte erhalten werden, die thermisch stabil sind, als Inhibitoren gegen Schwefelkorrosion an

Buntmetallen und Silber sowie gegen Oxydation ihre Wirksamkeit auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C nicht wesentlich verringern und in den Einsatzprodukten keine störenden Nebenreaktionen hervorrufen.

5

Die Umsetzung erfolgt derart, daß pro Mol Benzothiazol-2-sulfendialkylamid 0,5 bis 2 Mol der aciden Verbindung bei Temperaturen von 10 bis 150 °C, vorzugsweise 40 bis 130 °C direkt oder in geeigneten Lösungsmitteln wie  
10 niedrigviskosen Mineralölfractionen, Benzin, aromatischen Kohlenwasserstoffen u.a. umgesetzt werden. Bei der Umsetzung entstehen mit Ausbeuten von 40 - 70 Masse % kristalline Produkte, die beim Abkühlen aus der Lösung ausfallen. Diese kristallinen Produkte werden nach bekannten Ver-  
15 fahren abgetrennt und erforderlichenfalls gereinigt. Die derart gewonnenen Benzothiazol-2-sulfendialkylamid-Umsetzungsprodukte werden in Konzentrationen von 0,001 bis 1 Masse %, vorzugsweise 0,001 bis 0,3 Masse % eingesetzt und sind mit anderen bekannten Additives ohne  
20 nachteilige Beeinflussung verträglich.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

25 24,7 kg Dodecylmercaptan werden mit 23,8 kg Benzothiazol-2-sulfendiethylamid bei Raumtemperatur gemischt. Die einsetzende Reaktion verläuft exotherm und ist nach ca. 60 Minuten beendet. Danach wird das Reaktionsprodukt abgekühlt und das auskristallisierte Umsetzungs-  
30 produkt abgetrennt.

##### Beispiel 2

4,0 kg 2-Mercaptobenzthiazol werden in 30,0 kg Toluol suspendiert und unter Rühren auf 110 °C aufgeheizt.  
35 Zu dieser Suspension werden innerhalb von 30 Minuten 6,5 kg Benzothiazol-2-sulfendiethylamid kontinuierlich zugegeben. Die Umsetzung erfolgt über 2 Stunden bis

eine klare rotbraune Lösung entstanden ist. Nach einer Abkühlung von 3 Stunden wird das ausgefallene kristalline Benzothiazol-2-sulfendiethylamid-2-mercaptobenzthiazol-Umsetzungsprodukt abfiltriert.

5

#### Beispiel 3

5,0 kg Olein werden mit 5,0 kg Benzothiazol-2-sulfendiethylamid auf 80 °C aufgeheizt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach kühlt man auf 0 °C ab und hält diese Temperatur 4 Stunden. Durch Filtration wird das auskristallisierte Benzothiazol-2-sulfendiethylamid-Olein-Umsetzungsprodukt abgetrennt.

10

#### Beispiel 4

14,4 kg Di-(2-Ethylhexyl) dithiophosphorsäure werden in 10,0 kg Benzol gelöst und unter Rühren 9,6 kg Benzothiazol-2-sulfendiethylamid portionsweise innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Das Produkt wird auf 80 °C aufgeheizt und weitere 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen bildet sich ein kristalliner Niederschlag, der durch Filtration abgetrennt wird. Das Filtrat wird destillativ vom Lösungsmittel befreit und ebenfalls als Additives eingesetzt.

15

20

## Tabelle

## Kennwerte der Produkte

| Kennwert |                                                                                      | Produkt nach Beispiel                                          |      |      |      |                         |      |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------|------|------|-------------------------|------|
|          |                                                                                      | 1                                                              | 2    | 3    | 4    |                         |      |
|          |                                                                                      |                                                                |      |      |      | Kristal- Filtrat<br>lin |      |
| 5        | Schmelzpunkt                                                                         | °C                                                             | 115  | 105  | 170  | 178                     | -    |
| 10       | Gehalt an Schwefel                                                                   | %                                                              | 26,4 | 29,2 | 21,3 | 33,4                    | 22,1 |
|          | Gehalt an Stickstoff                                                                 | %                                                              | 8,8  | 10,0 | 7,9  | 7,8                     | 7,2  |
|          | Gehalt an Phosphor                                                                   | %                                                              | -    | -    | -    | 1,2                     | 0,75 |
|          | Ag-korrosion nach TGL                                                                |                                                                |      |      |      |                         |      |
| 15       | 34708 des Prüfüles 1 <sup>x</sup>                                                    |                                                                |      |      |      |                         |      |
|          | a) ohne Zusatz                                                                       | Verfärbung des Ag-Streifens nach tieferen Brauntönen (Stufe 4) |      |      |      |                         |      |
|          | b) +0,03 % Additiv                                                                   | korrosionsfrei (Stufe 1)                                       |      |      |      |                         |      |
| 20       | Oxydationsstabilität bei 95 °C/72 h/Luft 1/ Cu (Baader) des Prüfüles 2 <sup>xx</sup> |                                                                |      |      |      |                         |      |
|          | a) ohne Zusatz                                                                       | NZ                                                             |      |      |      |                         |      |
| 25       |                                                                                      | mg KOH/g                                                       | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08                    | -    |
|          |                                                                                      | VZ                                                             |      |      |      |                         |      |
|          |                                                                                      | mg KOH/g                                                       | 0,36 | 0,36 | 0,36 | 0,36                    | -    |
|          | b) +0,03 % Additiv                                                                   |                                                                |      |      |      |                         |      |
|          |                                                                                      | NZ mg KOH/g                                                    | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01                    | -    |
| 30       |                                                                                      | VZ mg KOH/g                                                    | 0,1  | 0,09 | 0,07 | 0,1                     | -    |

<sup>x</sup>Prüföl 1: Schmieröl R 5 nach TGL 11 871 (Aromatengehalt 12 %) mit 1,0 % Dibenzylidisulfid

35 <sup>xx</sup>Prüföl 2: Schmieröl R 5 nach TGL 11871 (Aromatengehalt 12 %)

## Erfindungsansprüche

- 5 1. Additives für Mineralöl- und Syntheseölprodukte zur Inhibierung gegen Schwefelkorrosion an Buntmetallen und Silber sowie gegen Oxydation, gekennzeichnet dadurch, daß sie Umsetzungsprodukte von Benzothiazol-2-sulfendialkylamiden mit aciden Verbindungen sind.
- 10 2. Additives nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß pro Mol Benzothiazol-2-sulfendialkylamid 0,5 bis 2 Mol der aciden Verbindung zur Umsetzung bei Temperaturen von 10 bis 150 °C eingesetzt werden.
- 15 3. Additives nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als acide Verbindungen Mercaptane, Carboxylsäuren, Alkylphosphorsäuren und Alkylthiophosphorsäuren eingesetzt werden.